

PCT/JP03/12479  
10/52/547  
30.09.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

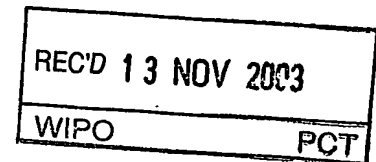
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月20日

出願番号  
Application Number: 特願2003-175696  
[ST. 10/C]: [JP2003-175696]

出願人  
Applicant(s): JSR株式会社

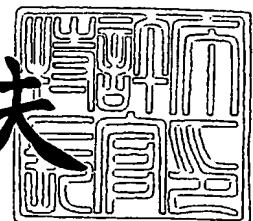


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 10541

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 6/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 ジェイエスアール  
株式会社内

【氏名】 高瀬 英明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 ジェイエスアール  
株式会社内

【氏名】 江利山 祐一

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103539

【弁理士】

【氏名又は名称】 衡田 直行

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-294148

【出願日】 平成14年10月 7日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 7477

【出願日】 平成15年 1月15日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 67039

【出願日】 平成15年 3月12日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064655

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9816156

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

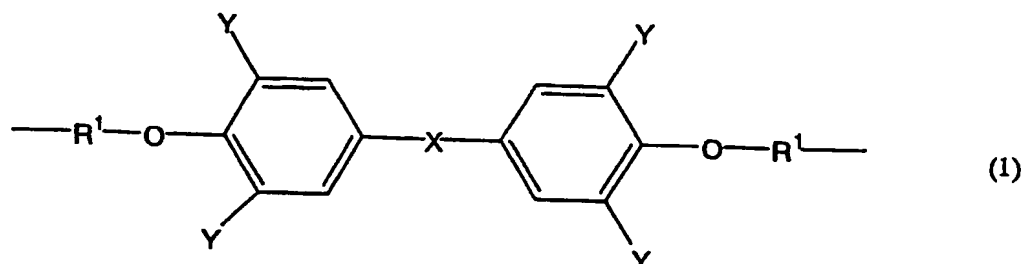
【発明の名称】 光導波路形成用感光性樹脂組成物および光導波路

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記の一般式 (1) で表される構造を有するジ (メタ) アクリレート:

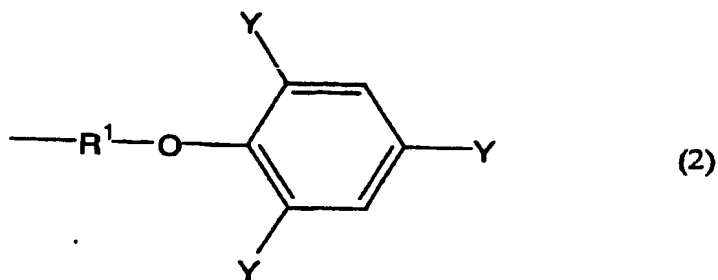
【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>は—(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—、—(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—、または—OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—; Xは—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—、—O—または—SO<sub>2</sub>—; Yは水素原子またはハロゲン原子; mは0~4の整数を表す。)、

(B) 下記の一般式 (2) で表される構造を有するモノ (メタ) アクリレート:

【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>は—(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>—、—(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>—、または—OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—; Yは水素原子、ハロゲン原子、Ph—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、Ph—、または炭素数1~20のアルキル基; pは0~4の整数を表す。ただし、Phは、フェニル基を表す。)、

および

(C) 光ラジカル重合開始剤

を構成成分として含有することを特徴とする光導波路形成用感光性樹脂組成物。

【請求項2】 上記成分 (B) に対する上記成分 (A) の重量比 (A/B) が 0.3～5.0 である請求項1に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。

【請求項3】 上記樹脂組成物中の上記成分 (A) 及び上記成分 (B) の合計量の重量割合が、30重量%以上である請求項1又は2に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (メタ) アクリロイル基を分子中に3つ以上有する (メタ) アクリレートを含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。

【請求項5】 上記樹脂組成物の硬化物の25℃および824nmでの屈折率が、1.54以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。

【請求項6】 上記樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が、80℃以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の光導波路形成用感光性樹脂組成物。

【請求項7】 コア層と、該コア層に積層して形成されるクラッド層とからなる光導波路であって、上記コア層および/または上記クラッド層が、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする光導波路。

【請求項8】 請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物に、フォトマスクを介して放射線を照射し、該樹脂組成物を硬化せしめる工程を有することを特徴とする光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光通信分野や光情報処理分野で用いられる光回路を作製するための光導波路形成用感光性樹脂組成物、および該組成物を用いて作製される光導波路に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

マルチメディア時代を迎え、光通信システムやコンピュータにおける情報処理の大容量化および高速化の要求から、光を伝送媒体とする伝送システムが、公衆通信網、LAN（ローカルエリアネットワーク）、FA（ファクトリーオートメーション）、コンピュータ間のインターコネクト、家庭内配線等に使用されつつある。この伝送システムを構成する要素のうち、光導波路は、例えば、映画や動画等の大容量の情報伝達や光コンピュータ等を実現するための光デバイス、光電集積回路（OEIC）、光集積回路（光IC）等における基本構成要素である。そして、光導波路は、大量の需要があることから鋭意研究される一方、特に、高性能で低コストの製品が求められている。

## 【0003】

光導波路としては、従来、石英系光導波路やポリマー系光導波路が知られている。

このうち、石英系光導波路は、伝送損失が低いという利点を有する反面、製造工程における加工温度が高いこと、および、大面積のものを作製しがたいこと等のプロセス上の問題があった。

また、ポリマー系光導波路は、加工のし易さや材料設計の幅広さ等の利点を有することから、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネート等のポリマー材料を用いたものが検討されてきた。しかし、一般に、ポリマー系光導波路は、耐熱性が劣るという問題がある。そのため、最近では、耐熱性および伝送損失に優れたフッ素化ポリイミドの検討が盛んに行なわれている。

## 【0004】

ところが、ポリマー材料を用いた場合には、光導波路中のコア部を作製する際に、石英系光導波路と同様にドライエッチング処理を必要とするため、製造に要する時間が多大であるという問題がある。

このような状況下において、近年、フォトリソグラフィー性を付与したエポキシ系紫外線硬化樹脂等の光硬化性材料および該材料を用いた光導波路が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】

特開平6-273631号公報（請求項1）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、従来のポリマー系光導波路の材料は、光通信等で用いられる波長650～1600nmの領域において導波路損失が比較的大きかったり、あるいは耐熱性が低い等の問題があり、光導波路に求められる諸特性を全て満足するものがなかった。

この問題を解決するために、ポリマーのフッ素化や重水素化置換等の化学的処理が検討されているが、このような化学的処理を行なった場合には、基板との接着性が低下して、長期信頼性に問題が生じたり、あるいはコア材として用いる場合に、屈折率を所定の程度にまで高めることができないといった問題があった。

そこで、本発明は、導波路損失、屈折率、耐熱性等の物性が優れている光導波路用樹脂組成物、および該組成物の硬化体からなる光導波路を提供することを目的とする。

【0007】

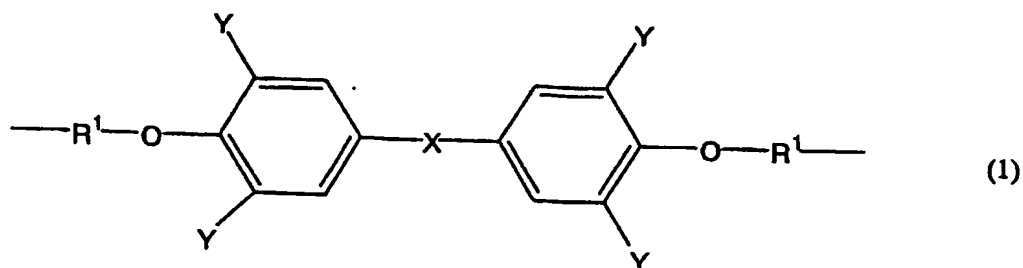
【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、芳香環を含有する2種の異なる（メタ）アクリレートと、光ラジカル重合開始剤とを構成成分として含む感光性樹脂組成物が、光導波路形成用の樹脂として極めて好適であることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明（請求項1）の光導波路形成用感光性樹脂組成物は、  
（A）下記の一般式（1）で表される構造を有するジ（メタ）アクリレート：

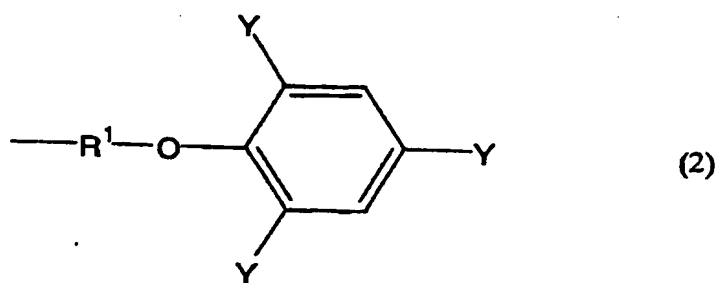
【化3】



(式中、 $R^1$ は $-(OCH_2CH_2)_m-$ 、 $-(OCH(CH_3)CH_2)_m-$ 、または $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ ；Xは $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、または $-SO_2-$ ；Yは水素原子またはハロゲン原子；mは0～4の整数を表す。)、

(B) 下記の一般式(2)で表される構造を有するモノ(メタ)アクリレート：

【化4】



(式中、 $R^1$ は $-(OCH_2CH_2)_p-$ 、 $-(OCH(CH_3)CH_2)_p-$ 、または $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ ；Yは水素原子、ハロゲン原子、Ph、 $-C(CH_3)_2-$ 、Ph、または炭素数1～20のアルキル基；pは0～4の整数を表す。ただし、Phは、フェニル基を表す。)、

および

(C) 光ラジカル重合開始剤

を構成成分として含有することを特徴とする。

このように構成した光導波路形成用感光性樹脂組成物は、高い屈折率、高い耐熱性、優れたパターンニング性、および低い導波路損失を有し、光導波路のコア層等を形成するための材料として好適に用いることができる。



## 【0009】

上記樹脂組成物は、例えば、上記成分 (B) に対する上記成分 (A) の重量比 ( $A/B$ ) が 0.3 ~ 5.0 となるように構成することができる (請求項 2)。

該重量比をこの数値範囲内に定めることによって、耐熱性等の物性をより一層向上させることができる。

上記樹脂組成物は、当該組成物中の上記成分 (A) および上記成分 (B) の合計量の重量割合が、30 重量%以上となるように構成することができる (請求項 3)。

該重量割合をこの数値範囲内に定めることによって、屈折率、導波路損失等の物性をより一層向上させることができる。

## 【0010】

上記樹脂組成物は、(メタ) アクリロイル基を分子中に 3 つ以上有する (メタ) アクリレートを含有することができる (請求項 4)。

該化合物を含有することによって、耐熱性等をより一層向上させることができる。

上記樹脂組成物は、25℃および 824 nm での屈折率が 1.54 以上である硬化体の形態を有し得るものである (請求項 5)。

上記樹脂組成物は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 80℃以上である硬化体の形態を有し得るものである (請求項 6)。

## 【0011】

本発明 (請求項 7) の光導波路は、コア層と、該コア層に積層して形成されるクラッド層とからなる光導波路であって、上記コア層および/または上記クラッド層が、上記樹脂組成物の硬化物からなることを特徴とする。

このように構成された光導波路は、高い屈折率、高い耐熱性、優れたパターンニング性、および低い導波路損失等の物性を有する。

本発明 (請求項 8) の光導波路の製造方法は、上記樹脂組成物にフォトマスクを介して放射線を照射し、該樹脂組成物を硬化せしめる工程を有することを特徴とする。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

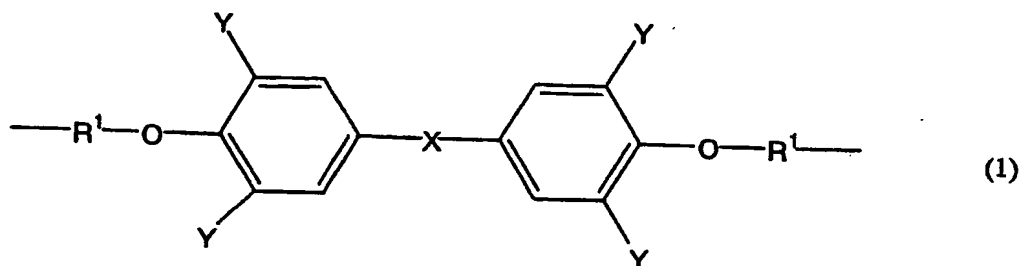
本発明の樹脂組成物は、以下に説明する成分 (A) ~ (C) を構成成分として含むものである。

なお、本明細書中において、本発明の樹脂組成物は、成分 (A) ~ 成分 (C) を含む硬化前の液状の形態と、成分 (A) ~ 成分 (C) を含む液状の組成物が硬化した形態の両方を包含する概念を有するものである。

## 【0013】

本発明の樹脂組成物を構成する成分 (A) は、下記式 (1) で表される構造を有するジ (メタ) アクリレートである。

## 【化5】



(式中、R<sup>1</sup> は  $-(OCH_2CH_2)_m-$ 、 $-(OCH(CH_3)CH_2)_m-$ 、または  $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ ；X は  $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、または  $-SO_2-$ ；Y は水素原子またはハロゲン原子；m は 0 ~ 4 の整数を表す。)、

なお、上記式 (1) 中、Y が表すハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等が挙げられる。中でも、臭素が好ましい。

## 【0014】

成分 (A) の具体例としては、例えば、エチレンオキシド付加ビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラプロモビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加ビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加テトラプロモビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと

(メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノールAエポキシ  
(メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテルと  
(メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるテトラブロモビスフェノールAエポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノールFジグリシジルエーテルと  
(メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノールFエポキシ  
(メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノールFジグリシジルエーテルと  
(メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるテトラブロモビスフェノールFエポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

#### 【0015】

中でも、エチレンオキシド付加ビスフェノールA (メタ) アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブロモビスフェノールA (メタ) アクリル酸エステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノールAエポキシ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノールAエポキシ (メタ) アクリレート等は、特に好ましく用いられる。

#### 【0016】

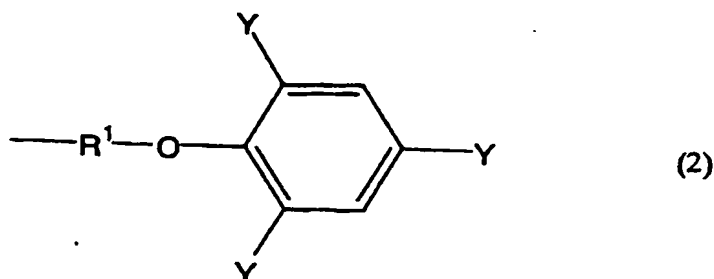
成分 (A) の市販品としては、例えば、ビスコート#700、#540 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製)、アロニックスM-208、M-210 (以上、東亜合成 (株) 製)、NKエステルBPE-100、BPE-200、BPE-500、A-BPE-4 (以上、新中村化学 (株) 製)、ライトエステルBP-4EA、BP-4PA、エポキシエステル3002M、3002A、3000M、3000A (以上、共栄社化学 (株) 製)、KAYARAD R-551、R-712 (以上、日本化薬 (株) 製)、BPE-4、BPE-10、BR-42M (以上、第一工業製薬 (株) 製)、リポキシVR-77、VR-60、VR-90、SP-1506、SP-1506、SP-1507、SP-1509、SP-1563 (以上、昭和高分子 (株) 製)、ネオポールV779、ネオポールV779MA (日本ユピカ (株) 製) 等が挙げられる。

#### 【0017】

本発明の樹脂組成物を構成する成分 (B) は、下記式 (2) で表される構造を

有する（メタ）アクリレートである。

【化6】



（式中、 $R^1$ は $-(OCH_2CH_2)_p-$ 、 $-(OCH(CH_3)CH_2)_p-$ 、または $-OCH_2CH(OH)CH_2-$ ； $Y$ は水素原子、ハロゲン原子、 $Ph-C(CH_3)_2-$ 、 $Ph-$ 、または炭素数1～20のアルキル基； $p$ は0～4の整数を表す。ただし、 $Ph$ は、フェニル基を表す。）

なお、上記式（2）中、 $Y$ が表すハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等が挙げられる。中でも、臭素が好ましい。

【0018】

成分（B）の具体例としては、例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、 $p$ -クミルフェノールエチレンオキシド変性（メタ）アクリレート、2-ブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、4-ブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2,4-ジブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2,6-ジブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2,4,6-トリブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0019】

中でも、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、エチレンオキシドを反応させた $p$ -クミルフェノールの

(メタ) アクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート等は、特に好ましく用いられる。

#### 【0020】

成分 (B) の市販品としては、例えば、アロニックス M113、M110、M101、M102、M5700、TO-1317 (以上、東亜合成 (株) 製)、ビスコート #192、#193、#220、3BM (以上、大阪有機化学工業 (株) 製)、NKエステル AMP-10G、AMP-20G (以上、新中村化学工業 (株) 製)、ライトアクリレート PO-A、P-200A、エポキシエステル M-600A (以上、共栄社化学 (株) 製)、PHE、CEA、PHE-2、BR-30、BR-31、BR-31M、BR-32 (以上、第一工業製薬 (株) 製) 等が挙げられる。

#### 【0021】

ここで、本発明の樹脂組成物中の成分 (A) および成分 (B) の合計量の重量割合は、好ましくは 30 重量%以上、より好ましくは 40 重量%以上、特に好ましくは 50 重量%以上である。該重量割合が 30 重量%以上であると、本発明の樹脂組成物を光導波路のコア部分に用いた場合に、より高い屈折率およびより低い導波路損失を得ることができる。

#### 【0022】

本発明の樹脂組成物において、成分 (B) に対する成分 (A) の重量比 (A/B) は、好ましくは 0.3~5.0、より好ましくは 0.4~4.0 である。該重量比を 0.3 以上とすることによって、硬化物のガラス転移温度をより高め、かつ、耐熱性を向上させるとともに、目的とするコア層の形状をより確実に所望のものに形成することができる。また、該重量比を 5.0 以下とすることによって、パターンニング性を改善することができる。

本発明の樹脂組成物を用いて光導波路のコア層を作製する場合、パターンニング性の観点から、成分 (A) および成分 (B) は、メタアクリレートよりもアクリレートであることが好ましい。

#### 【0023】

本発明の樹脂組成物を構成する成分 (C) は、光ラジカル重合開始剤である。

成分 (C) の具体例としては、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。

#### 【0024】

成分 (C) の市販品としては、例えば、Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI 1700、CGI 1750、CGI 11850、CG 24-61、Darocur 1116、1173 (以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Lucirin LR 8728 (BASF 社製)、ユベクリル P 36 (UCB 社製) 等が挙げられる。

成分 (C) は、1 種単独で用いてもよいし、パターンニング性等の改良のため、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0025】

本発明の樹脂組成物中の (C) 成分の重量割合は、通常、0.01~10 重量%、好ましくは 0.1~7 重量%である。該重量割合を 10 重量%以下とすることによって、硬化特性、伝送特性、パターンニング性、取り扱い性等を良好にすることができる。また、該重量割合を 0.01 重量%以上とすることによって、パターンニング性、硬化物の力学特性等を良好にし、また、硬化速度の低下を防止す

ることができる。

#### 【0026】

本発明においては、任意成分として、成分(A)および成分(B)成分に加えて、(メタ)アクリロイル基またはビニル基を含有する化合物(以下、「不飽和モノマー」ともいう。ただし、成分(A)および成分(B)と同じ化合物を除く。)を使用することができる。中でも、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレートは、好ましく用いられる。

#### 【0027】

(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレートとしては、3価以上の多価アルコールの(メタ)アクリレートが挙げられる。該(メタ)アクリレートの具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールポリアクリレート等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0028】

(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、アロニックスM305、M309、M310、M315、M320、M350、M360、M408(以上、東亜合成(株)製、ビスコート#295、#300、#360、GPT、3PA、#400(以上、大阪有機化学工業(株)製)、NKエステルTMP T、A-TMP T、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMMT(以上、新中村化学(株)製)、ライトアクリレートTMP-A、TMP-6EO-3A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A(以上、共栄社化学(株)製、KAYARAD PET-30、GPO-303、TMP TA、TPA-320、DPHA、D-310、DPCA-20、DPCA-60(以上、日本化薬(株)製)等が挙げられる。

#### 【0029】

他の不飽和モノマーの具体例としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマ

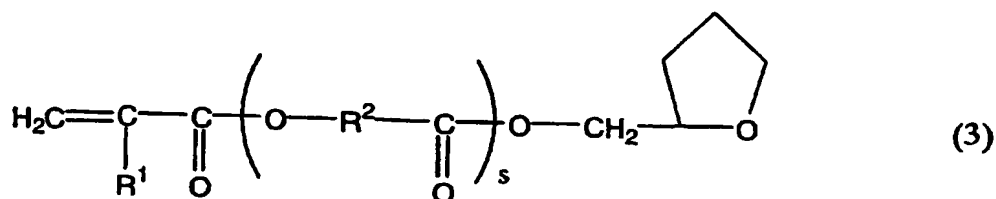
ー；イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ペンジル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、プトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソプトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチルビルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルおよび下



記式 (3)、(4)

【0030】

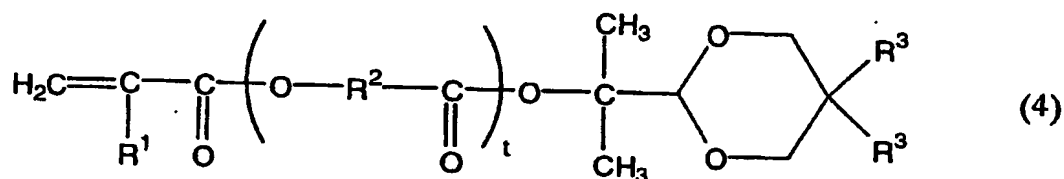
【化7】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基； $\text{R}^2$  は炭素数 2～8 のアルキレン基； $s$  は 1～8 の整数を示す。)、

【0031】

【化8】



(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  は各々独立して水素原子またはメチル基； $\text{R}^2$  は炭素数 2～8 のアルキレン基； $t$  は 1～8 の整数を示す。)

で表される単官能モノマー等が挙げられる。

【0032】

また、(メタ) アクリロイル基またはビニル基を分子中に 2 つ有する不飽和モノマーの具体例としては、例えば、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート等のアルキルジオールジアクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート等のポリアルキレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンメタノールジアクリレート等が挙げられる。

## 【0033】

これらの化合物の市販品の具体例としては、例えば、アロニックスM120、M-150、M-156、M-215、M-220、M-225、M-240、M-245、M-270（以上、東亜合成（株）製）、AIB、TBA、LA、LTA、STA、ビスコート#155、IBXA、ビスコート#158、#190、#150、#320、HEA、HPA、ビスコート#2000、#2100、DMA、ビスコート#195、#230、#260、#215、#335HP、#310HP、#310HG、#312（以上、大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレートIAA、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、DMP-A、THF-A、IB-XA、HOA、HOP-A、HOA-MPL、HOA-MPE、ライトアクリレート3EG-A、4EG-A、9EG-A、NP-A、1,6HX-A、DCP-A（以上、共栄社化学（株）製）、KAYARAD、TC-110S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620（以上、日本化薬（株）製）、FA-511A、512A、513A（以上、日立化成（株）製）、VP（BASF製）、ACMO、DMAA、DMAPAA（以上、興人（株）製）等が挙げられる。

## 【0034】

本発明の樹脂組成物には、さらにポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエポキシ（メタ）アクリレート等のオリゴマーまたはポリマーを配合してもよい。

## 【0035】

本発明の樹脂組成物には、さらに光増感剤を配合することができる。

光増感剤の具体例としては、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられる。

光増感剤の市販品の具体例としては、例えば、ユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB社製）等が挙げられる。

## 【0036】

本発明においては、上述の成分以外にも各種添加剤として、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、離型剤等を必要に応じて配合することができる。

## 【0037】

ここで、酸化防止剤の市販品としては、例えば、Irganox 1010、1035、1076、1222（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、Antigen P、3C、FR、GA-80（住友化学工業（株）製）等が挙げられる。

紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、Seesorb 102、103、110、501、202、712、704（以上、シプロ化成（株）製）等が挙げられる。

## 【0038】

光安定剤の市販品としては、例えば、Tinuvin 292、144、622LD（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、サノールLS770（三共（株）製）、Sumisorb TM-061（住友化学工業（株）製）等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。市販品としては、SH6062、6030（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコーン（株）製）、KBE903、603、403（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

## 【0039】

塗面改良剤としては、例えば、ジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコーン添加剤が挙げられる。市販品としては、DC-57、DC-190（以上、ダウ コーニング社製）、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、S

H-190 (以上、東レ・ダウ コーニング・シリコン (株) 製)、KF351、KF352、KF353、KF354 (以上、信越化学工業 (株) 製)、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90 (以上、日本ユニカー (株) 製) 等が挙げられる。

離型剤の市販品としては、プライサーフ A208F (第一工業製薬 (株) 製) 等が挙げられる。

#### 【0040】

本発明の樹脂組成物は、前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の樹脂組成物の粘度は、通常、100～20,000 cp/25℃、好ましくは300～10,000 cp/25℃、より好ましくは400～5,000 cp/25℃である。該粘度が高すぎると、基板に樹脂組成物を塗布する際に、塗布ムラやうねりが生じたり、あるいはコア層の形成時に、パターンニング性が悪化して目的とする形状が得られない。逆に、粘度が低すぎても、目標とする膜厚が得られにくい上に、パターンニング性が悪化することがある。

#### 【0041】

放射線によって硬化させて得られる本発明の樹脂組成物の硬化物は、好ましくは、以下の物性を有するものである。

本発明の樹脂組成物の硬化物は、光導波路のコア層として使用された場合、25℃および波長824 nmでの屈折率が、1.54以上であることが好ましく、1.55以上であることがより好ましい。該屈折率が1.54未満であると、本発明の樹脂組成物をコア層に用いて導波路を形成した場合、良好な伝送損失が得られないことがある。

#### 【0042】

本発明の樹脂組成物の硬化物は、ガラス転移温度が80℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。該温度が80℃未満では、光導波路の耐熱性を十分に確保できないことがある。ここで、「ガラス転移温度」は、共振型動的粘弾性測定装置において振動周波数10 Hzでの損失正接が最大値を示す温度として定義される。

## 【0043】

## 【実施例】

以下、本発明を実験例に基いて具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実験例（実施例）によって限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の範囲内において種々の実施形態の変更が可能である。

## 【0044】

## [実施例1～7、比較例1～3]

表1に記載の各成分を仕込み、液温を50～60℃に制御しながら1時間攪拌し、液状硬化性組成物を得た。なお、表1中、各成分の添加量の単位は、重量部である。

## &lt;評価法&gt;

## 1. 屈折率の評価

824nmでの屈折率を以下の手法により測定した。まず、スピncerーターを用いて、回転数および時間を調整しながら、4インチのシリコンウエファ基板上に液状硬化性組成物を7μm厚になるように塗布して樹脂組成物層を形成させた後、窒素雰囲気下、1.0J/cm<sup>2</sup>の紫外線をマスクアライナーから樹脂組成物層に照射し、硬化膜を得た。次いで、日本メトリコン製プリズムカップラーを用いて、この硬化膜の屈折率（824nm、25℃）を測定した。

## 【0045】

## 2. ガラス転移温度の評価

アプリケーターを用いて、ガラス基板上に樹脂組成物を60μm厚になるように塗布して樹脂組成物層を形成させた後、窒素雰囲気下、コンベア式UV照射装置を用いて、1.0J/cm<sup>2</sup>の紫外線を樹脂組成物層に照射し、硬化膜を得た。次いで、共振型動的粘弾性測定装置を用いて、振動周波数10Hzの振動を与えながら、この硬化膜の損失正接の温度依存性を測定した。得られた損失正接の最大値を示す温度をガラス転移温度とした。

## 【0046】

## 3. パターニング性の評価

スピncerーターを用いて、回転数および時間を調整しながら、4インチのシリ

コンウエファ基板上に樹脂組成物を  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚になるように塗布して樹脂組成物層を形成させた後、空気雰囲気下、 $1.0\text{ J}/\text{cm}^2$  の紫外線を、 $50\text{ }\mu\text{m}$  幅の分岐のない直線形状を有するフォトマスクを介して、マスクアライナーから樹脂組成物層に照射した。次いで、アセトンを用いて、樹脂組成物層を3分間現像処理した後、 $70^\circ\text{C}$  に設定したオープン中で基板を10分間加温した。

得られたパターンを光学顕微鏡にて観察し、目的のコア形状 ( $50\text{ }\mu\text{m} \pm 1\text{ }\mu\text{m}$ ) が得られた場合を「◎」、 $50\text{ }\mu\text{m} \pm 2\text{ }\mu\text{m}$  の範囲内の形状が得られた場合を「○」、形状が変形していたり、 $50 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$  の範囲を外れる形状が得られた場合を「×」とした。

【0047】

#### 4. 伝送損失の評価

スピncerコーターを用いて、回転数および時間を調整しながら、4インチのシリコンウエファ基板上に ELC2500 (Clear) (ELECTRO-LITE Corporation 製、 $n_D^{25} = 1.515$ ) を  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚になるように塗布した後、当該塗布層に、空気雰囲気下、 $1.0\text{ J}/\text{cm}^2$  の紫外線をマスクアライナーから照射した。次いで、スピncerコーターを用いて、基板上に樹脂組成物を  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚になるように塗布した後、空気雰囲気下、 $1.0\text{ J}/\text{cm}^2$  の紫外線を、 $50\text{ }\mu\text{m}$  幅の分岐のない直線形状を有するフォトマスクを介して当該塗布層に照射した。アセトンを用いて、照射後の塗布層を3分間現像処理した後、 $70^\circ\text{C}$  に設定したオープン中で基板を10分間加温した。さらに、この基板上に ELC2500 (Clear) を  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚になるように再び塗布した後、紫外線を基板に照射して、チャンネル導波路を得た。

導波路の端面をへき開にてカットした後、マルチモードファイバ ( $50\text{ }\mu\text{m}$  径) を介して  $850\text{ nm}$  の光を挿入し、カットバック法により導波路損失を測定した。カットバックは、導波路長  $5\text{ cm}$  から  $1\text{ cm}$  刻みに4点測定して行なった。得られた光強度を導波路長に関してプロットし、その傾きから損失値を算出した。得られた損失値が  $0.5\text{ dB}/\text{cm}$  以下であるときを「○」、それよりも高いときを「×」として評価した。

【0048】

得られた結果を表1に示す。表1中の成分は、次のとおりである。

V779: ネオポールV779 (日本ユピカ (株) 製)

(化合物名: テトラブロモビスフェノールAエポキシアクリレート)

V779MA: ネオポールV779MA (日本ユピカ (株) 製)

(化合物名: テトラブロモビスフェノールAエポキシメタアクリレート)

PEA: ニューフロンティアPHE (第一工業製薬 (株) 製)

(化合物名: フェノキシエチルアクリレート)

PEMA: ライトエステルPO (共栄社化学 (株) 製)

(化合物名: フェノキシエチルメタアクリレート)

BR-31: ニューフロンティアBR-31 (第一工業製薬 (株) 製)

(化合物名: トリブロモフェノキシエチルアクリレート)

IRG184: Irgacure184 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)

(化合物名: 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン)

IRG651: Irgacure651 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)

(化合物名: 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン)

IRG369: Irgacure369 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)

(化合物名: 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1)

IRG907: Irgacure907 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)

(化合物名: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)

M315: アロニックスM315 (東亜合成 (株) 製)

(化合物名: トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート)

DPHA：（日本化薬（株）製）。

（化合物名：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）

IBXA：（大阪有機化学（株）製）

（化合物名：イソボルニルアクリレート）

IBXMA：（大阪有機化学（株）製）

（化合物名：イソボルニルメタアクリレート）

ACMO：（興人（株）製）

（化合物名：アクリロイルモルホリン）

SA1002：（三菱化学（株）製）

（化合物名：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート）

【0049】



【表1】

成分	市販品名	実施例										比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3			
A	V779 V779MA	23	30	18	18	50	18	18					58	
B	PEA PEMA BR-31	10 25		10 32	10 32	20 30	10 32	10 32	10					
C	IRG184 IRG651 IRG369 IRG907	3	3	3	3	3	1 0.5	1 0.5	3	3	3			
その他	M315	16	10	25	25		25	25	16	16				
	DPHA	5		5	5		5	5	5	5				
	IBXA IBXMA ACMO			10	10		10	10						
	SA1002	16 5	10 40						16 5	16 5				
総計 (重量部)		103	103	103	103	103	101.5	101.5	103	103	103			
組成物中の (A) 及び (B) の合計量の割合 (重量%)		56	39	58	58	97	59	59	56	56	56			
(A) / (B) の重量比		0.66	3.00	0.43	0.43	1.00	0.43	0.43	—	—	—			
[液状特性]														
粘度 (mPa・s)		1000	1000	800	900	4000	800	800	300	7000	2000			
[硬化物特性]														
屈折率 824nm		1.56	1.55	1.56	1.56	1.59	1.56	1.56	1.56	1.56	1.51			
T <sub>g</sub> (°C)		109	164	126	140	76	126	126	63	172	163			
パターンニング性		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×			
伝送特性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×			

## 【0050】

表1より、本発明の樹脂組成物（実施例1～7）は、硬化物を形成する際のパターンニング性に優れ、かつ、光導波路を形成した場合に優れた屈折率、耐熱性、伝送特性（低い導波路損失）を有することがわかる。

一方、比較例1では、成分（A）を含まないため、耐熱性が劣る。比較例2では、成分（B）を含まないため、パターンニング性が劣る。比較例3では、成分（A）及び成分（B）を含まないため、パターンニング性および伝送特性が劣る。

## 【0051】

## 【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、硬化時のパターンニング性に優れ、かつ、光導波路を形成した場合に優れた屈折率、耐熱性、伝送特性（低い導波路損失）等の物性を有するため、光導波路形成用材料として好適に用いることができる。

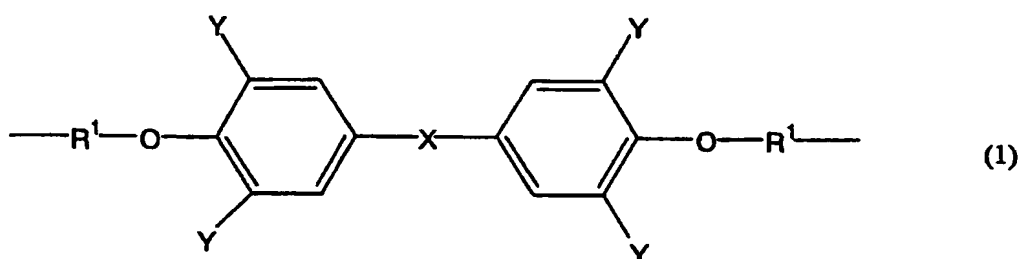
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化時のパターンニング性に優れ、かつ、光導波路を形成した場合に優れた屈折率、耐熱性、伝送特性等を有する光導波路形成用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 一般式 (1) の構造を有するジ (メタ) アクリレート:

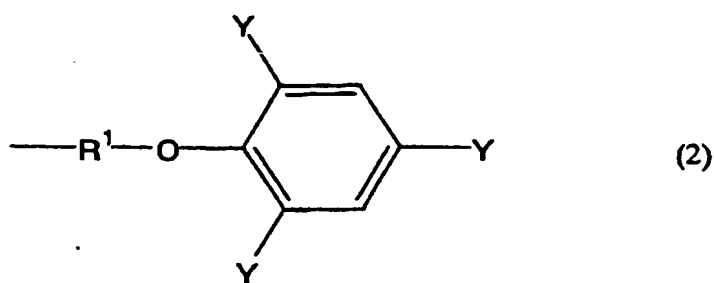
【化 9】



(式中、R<sup>1</sup>は-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, -(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, 又は-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-; Xは-C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -O-, 又は-SO<sub>2</sub>-; Yは水素原子又はハロゲン原子; mは0~4の整数を表す。)、

(B) 一般式 (2) の構造を有するモノ (メタ) アクリレート:

【化 10】



(式中、R<sup>1</sup>は-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, 又は-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-; Yは水素原子、ハロゲン原子、Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, Ph-, 又は炭素数1~20のアルキル基; pは0~4の整数を表す。但し、Phはフェニル基を表す。)、及び (C) 光ラジカル重合開始剤を含む。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-175696
受付番号	50301029286
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 6月25日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 6月20日

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目6番10号

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100103539

【住所又は居所】 東京都千代田区飯田橋2-8-5 多幸ビル九段  
4階 衡田国際特許事務所

【氏名又は名称】 衡田 直行

次頁無

特願 2003-175696

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名

ジェイエスアール株式会社

2. 変更年月日

2003年 9月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名

J S R 株式会社